

原生生物质在超临界水流化床系统中气化制氢

吕友军, 金辉, 郭烈锦, 张西民, 曹长青

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 以原生生物质玉米芯与羧甲基纤维素钠的混合为原料, 利用实验室成功构建的超临界水流化床气化制氢系统, 在压力 25 MPa、温度 550~650 °C 范围内, 对其气化制氢特性进行研究, 讨论了气化过程中气化时间、温度、流量、物料浓度对气化效果的影响. 研究结果表明: 温度对气化影响较大, 升高温度有利于气化; 小的流量对应长的反应器停留时间有利于产氢; 随着物料质量分数的增加, 生物质气化效果明显下降, 而在超临界水流化床气化制氢系统中质量分数为 18% 的物料仍能长时间连续稳定气化, 未发生反应器结渣堵塞现象.

关键词: 生物质; 超临界水; 气化; 制氢; 流化床

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)02-0111-05

Hydrogen Production by Raw Biomass Gasification in Supercritical Water with a Fluidization Bed System

LÜ Youjun, JIN Hui, GUO Liejin, ZHANG Ximin, CAO Changqing

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A fluidization bed reactor is proposed for supercritical water gasification of biomass, and for reducing reactor plugging. The mixture of corn cobs and sodium carboxymethylcellulose is gasified for hydrogen production in the new supercritical water fluidization bed system with temperature range 550—650 °C and pressure of 25 MPa. The influences of the main parameters such as gasification time, temperature, flow rate, and feedstock concentration on the gasification process are studied. The results from experiments show that the temperature has a significant effect on gasification, and higher temperature is in favor of gasification. Smaller flow rate, which means longer reactor residence time, favors to hydrogen production. Gasification performance of the feedstock is rapidly decreased as increasing the concentration. Biomass feedstock of 18% in concentration is gasified stably during long-term operation and the reactor plugging is not observed.

Keywords: biomass; supercritical water; gasification; hydrogen production; fluidization bed

生物质是一种可再生的资源, 在其利用的过程中对大气环境的 CO₂ 净排放量为 0. 在我国, 每年大约产生 6 亿 t 农业废弃物(如秸秆、稻壳等)及大量的林业废弃物(木屑等), 这些废弃物除部分被作为燃料、饲料、肥料以及工业原材料利用外, 还有相当一部分没有得到有效利用. 由于化石能源逐步枯竭及其使用过程中的环境问题, 生物质的合理利用引

起了人们的广泛关注^[1].

热化学气化被认为是最具商业前景的生物质利用技术, 然而传统的生物质热化学气化技术需要对生物质进行干燥, 这一过程需要消耗大量的能量. 超临界水气化技术可以直接处理高含湿量的生物质, 无需高能耗的干燥过程, 而且具有气化率高、气体产物中氢气含量高等特点, 是最具潜力的生物质制氢

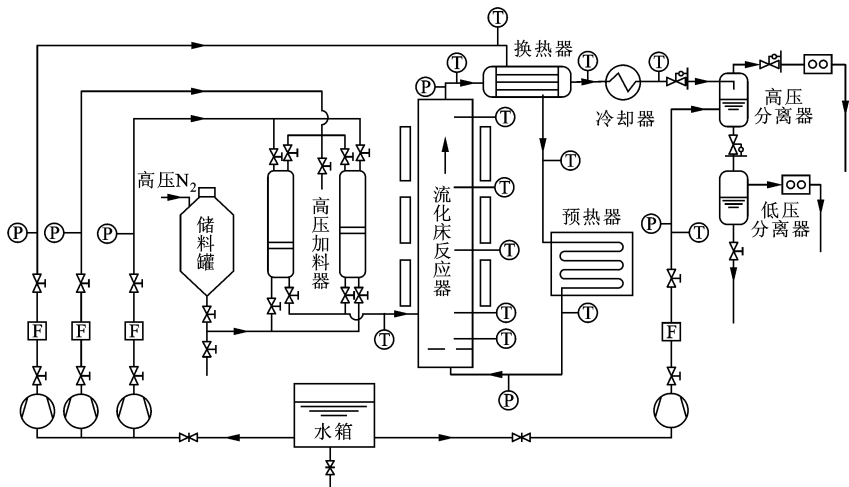
技术之一^[2]. 国内外学者对超临界水气化进行了大量的理论和实验研究^[3-14], 发现在管式反应器系统中, 当设计和运行条件不合理时, 管内流动、传递与反应条件不耦合, 反应会不完全, 反应器容易出现壁面结渣堵塞^[15], 从而导致连续气化的失败. 到目前为止, 还没有解决管流反应器结渣堵塞的切实可行的方法. 针对此问题, 借鉴传统流化床气化系统的设计经验, 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室成功地构建了一套超临界水流化床气化制氢系统^[16], 并利用模型化合物葡萄糖在此系统中的气化制氢实验研究验证了超临界水流化床系统的有效性^[17]. 本文在该超临界水流化床系统中研究了原生物质物料(玉米芯与羧甲基纤维素钠(CMC)混合物)的气化制氢特性, 获得了主要参数温度、流量、以及物料浓度对气化效果的影响规律, 实现了高浓度原生物质物料的长时间稳定气化. 本文的研究展示了利用超临界水流化床进行生物质气化制氢的美好前景, 同时也可对未来超临界水气化技术工业化提供有用的基础实验数据.

1 实验装置与实验过程

本文的实验系统如图 1 所示. 实验装置采用流

化床反应器, 其材料为 316 不锈钢, 流化段直径为 30 mm, 悬浮段直径为 40 mm, 反应器总长为 915 mm, 设计温度为 650 ℃, 压力为 30 MPa. 反应器中加入颗粒直径为 0.1~0.15 mm 的石英砂作为床料, 反应器沿轴向分布 5 个直径为 2 mm 的 K 型铠装热电偶, 可测量反应器内不同测点的温度. 反应器外壁面布置多个 0.5 mm 的壁面热电偶来测量温度. 具体实验装置和实验方法见文献[17].

实验中使用的玉米芯来自陕西省西安市, 其元素组成与工业分析结果如表 1 所示. 用植物粉碎机将玉米芯粉碎, 使其颗粒小于 60 目. 玉米芯通过和 CMC 混合的方法^[10]实现在高压条件下的连续输送. CMC 由上海山浦化工有限公司生产, 物料中 CMC 最佳的质量分数为 2%~3%. 气体产物采用 HP6890 气相色谱仪分析, 色谱分析条件: 设备为 TCD 检测器; 载气为高纯氦气; 色谱柱为兰州化学物理所研制的 PLOT C-2000 毛细柱; 六通阀进样; 检测器温度为 230 ℃; 载气流速为 10 mL/min; 升温程序为 60 ℃保持 2 min, 以 30 ℃/min 的速率升至 150 ℃, 保持 2 min.



Ⓟ: 压力表; ①: 温度传感器; F: 质量流量计; 〇: 高压柱塞泵; □: 湿式气体流量计; 〰: 背压阀; 〰: 截止阀

图 1 超临界水流化床气化制氢实验系统

表 1 玉米芯元素组成与工业分析

w/%									热值/kJ kg ⁻¹
C	H	N	S	O	水分	灰分	挥发分	固定碳	
40.22	4.11	0.39	0.04	42.56	9.71	2.97	71.21	16.11	16 650.0

注: 表中数据为分析基结果, O 的质量分数通过差减法确定.

2 结果与讨论

2.1 系统长时间气化实验结果

首先,在温度为 600 ℃、压力为 25 MPa、物料流量为 25.1 g/min、预热水流量为 126.8 g/min 的条件下,对质量分数为 8% 的玉米芯与质量分数为 2% 的 CMC 混合生物质浆料的时间气化特性进行研究,结果如图 2 所示.从图中可以看出,玉米芯气化的气体产物主要由 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 以及少量的 C_2H_6 和 C_2H_4 组成,体积分数(φ)如下: H_2 约为 37%, CO 为 2%~3%, CO_2 为 48%, CH_4 为 8%, C_2H_6 和 C_2H_4 均小于 2%.气体的总产量(Y_{total})随运行时间(t)基本呈线性增加,也就是说气化过程中产气量比较稳定,而气体产物各组分的体积分数在反应运行一段时间后趋于稳定.实验发现在长达 5

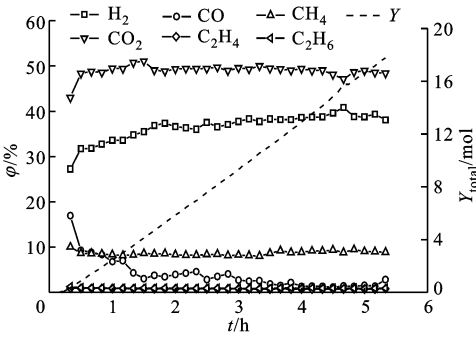


图 2 生物质长时间气化实验结果

个多小时的时间内,超临界水流动化床气化系统一直稳定运行,没有反应器结渣堵塞的迹象.分析其原因主要包括:①反应物料在进入反应器时与大流量高温水以及床料混合,由于床料的蓄热作用,可实现快速升温至超临界温度;②反应原料在床料作用下无规则运动,大大延长了其反应停留时间,使生物质接近完全气化;③床料在流化过程中,床料的运动强化了反应器中的传热传质;④床料与壁面之间的摩擦

可避免结渣和焦炭在反应器壁面的沉积.实验结果也验证了利用流化床反应器防止反应器结渣堵塞的可行性.

2.2 浓度影响

图 3 是不同质量分数的玉米芯浆料在温度为 650 ℃、压力为 25 MPa、物料流量为 25.2 g/min、预热水流量为 127.1 g/min 条件下的气化结果.从图 3 可以看出,随着物料质量分数从 5% 增加到 18% (物料中 CMC 的质量分数为 2%),气化率(G_E)、碳气化率(C_E)以及潜在产氢量(H_{YP})明显下降, H_2 的产量也从 11.99 mol/kg 下降到 3.78 mol/kg,而 CO 的产量则随物料质量分数的增加不断升高. CH_4 的产量先升高后下降,当物料质量分数为 7% 时, CH_4 的产量最大.随着物料质量分数的增加,气体产物中 H_2 的体积分数从 45.3% 下降到 23.02%, CO 的体积分数从 3.14% 上升到 9.2%, CO_2 的体积分数从 43.79% 上升到 55.91%.虽然高质量分数物料的气化效果较差,但在流化床实验系统中质量分数为 18% 的玉米芯浆料在较低的温度(流体实际温度为 500~550 ℃)下也能稳定气化,而在管流反应器系统中,当反应器壁温为 650 ℃、压力为 30 MPa、物料为质量分数 6.19% 的锯木屑与质量分数 3.0% 的 CMC 的混合物时,反应进行 40 min 后,反应器即堵塞^[13].由此可见,流化床反应系统能很好的抑制反应器堵塞.生物质在水的临界温度以下容易生成水溶性产物,这些产物即使在超临界条件下也很难被气化^[9],而在本文的超临界水流动化床系统中,物料在反应器入口与大流量高温水混合迅速升温至超临界温度,缩短了生物质在低温条件下参加反应的时间,抑制了不易气化的水溶性产物的生成,从而有利于气化,抑制焦油、焦炭生成.另外,反应器中的床料处于流化状态,强化了反应器的传热传质,同时也防止了反应器内壁面结渣.

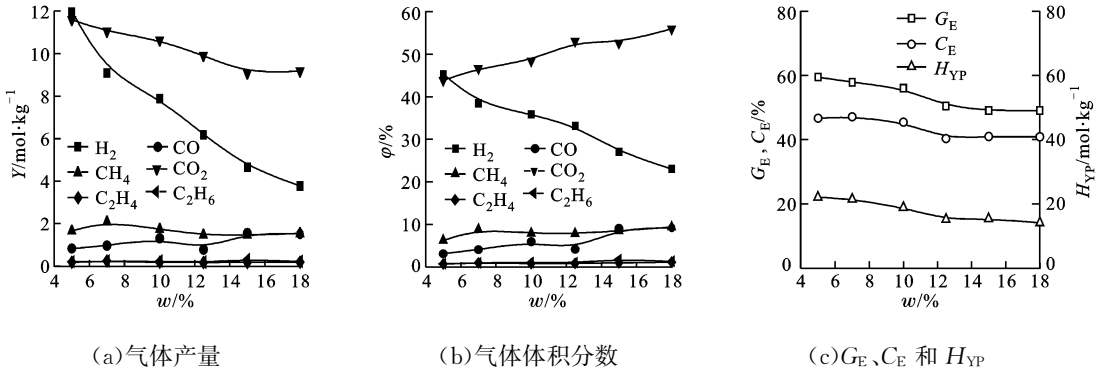


图 3 不同质量分数玉米芯浆料的气化结果比较

2.3 温度影响

图4是压力为25 MPa、不同温度条件下的气化结果,反应物料中玉米芯的质量分数为5%,CMC的质量分数为2%,物料流量为25.05 g/min,预热水流量为126.7 g/min.从图中可以看出温度对气化的影响比较大,随着温度的升高, G_E 、 C_E 以及 H_{YP} 大幅提高, H_2 、 CH_4 的产量也随之迅速增加,CO的产量则随着温度升高而下降.随温度从550℃升高到650℃,在气体产物中 H_2 的体积分数从21.78%增加到38.42%,而CO的体积分数从24.15%下降到4.1%. CH_4 体积分数也随温度升高而不断增加.对玉米芯气化结果与葡萄糖气化结果^[10]比较后发现,原生生物质气化产物中CO的含量要低得多,这主要是生物质中含有少量的 K_2CO_3 的缘故,它对水气变换反应有催化作用^[12].

2.4 流量影响

图5是玉米芯浆料在650℃、25 MPa条件下气化结果随系统总流量的变化情况,反应物料中玉米芯的质量分数为5%,CMC的质量分数为2%.从图中可以看出,随着系统总流量增加, G_E 、 C_E 以及 H_{YP} 下降, H_2 的产量也随着流量增加不断减少,而CO

的产量则随流量增加不断上升.在气体产物中 H_2 的体积分数随流量增加不断下降,而CO的体积分数则逐渐增加.流量的增加一方面使物料在反应器中的停留时间减少,不利于生物质气化制氢,另一方面使反应器中床料流化更加剧烈,促进反应器内的传热传质,从而有利于生物质气化制氢.由此可见在实验范围内,流量变化引起的停留时间变化对气化反应起主要作用.

3 结 论

原生生物质(玉米芯与CMC混合物)在超临界水流化床系统中能长时间连续稳定气化.高浓度的生物质比较难气化,浓度升高则气化效果快速下降,但当物料质量分数达到18%时并未观察到类似于管流反应器中容易产生的堵塞现象.温度对生物质气化的影响较大,随着温度升高, H_2 产量、气化率、碳气化率等增加.当流量增加时,流量变化引起的停留时间变化起主导作用,流量越大,反应器停留时间越短,不利于气化产氢.本文用实验验证了利用超临界水流化床防止反应器结渣堵塞、实现生物质高效气化的可行性.

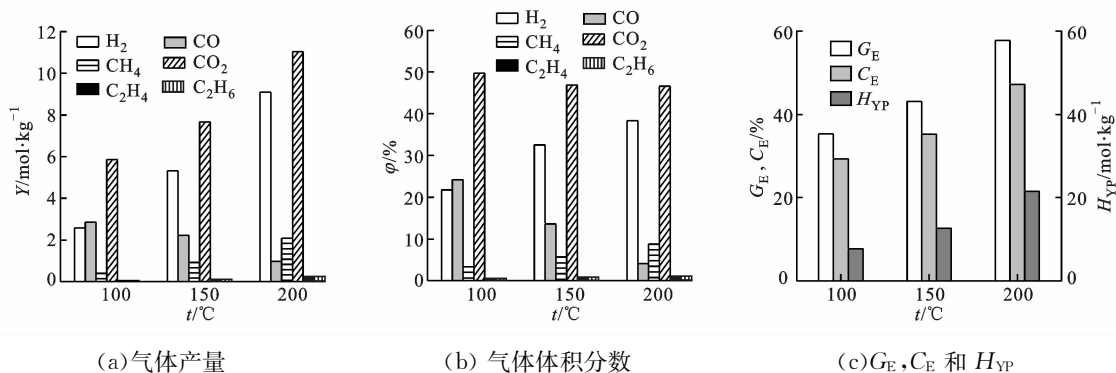


图4 温度对玉米芯气化结果的影响

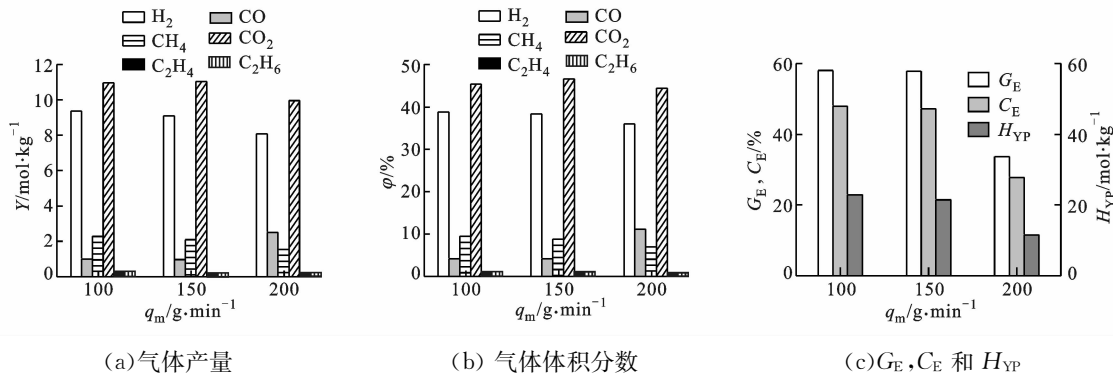


图5 流量对玉米芯气化结果的影响

参考文献:

- [1] 吕友军,冀承猛,郭烈锦. 农业生物质超临界水气化制氢实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(3): 238-242.
LÜ Youjun, JI chengmeng, GUO Liejin. Experimental investigation on hydrogen production by agricultural biomass gasification in supercritical water [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(3): 238-242.
- [2] 郝小红,郭烈锦. 超临界水湿生物质催化气化制氢研究评述[J]. 化工学报, 2002, 53(3): 221-228.
HAO Xiaohong, GUO Liejin. Review on investigation of hydrogen production by biomass catalytic gasification in supercritical water [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2002, 53(3): 221-228.
- [3] SEALOCK L J, ELLIOTT D C, BAKER E G, et al. Chemical processing in high-pressure aqueous environments, 1: historical perspective and continuing developments [J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(8): 1535-1541.
- [4] YU D, AIHARA M, ANTAL M J. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water [J]. Energy & Fuels, 1993, 7(5): 574-577.
- [5] ANTAL M J, ALLEN S G, SCHULMAN D, et al. Biomass gasification in supercritical water [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(11): 4040-4053.
- [6] MINOWA T, OGI T, YOKOYAMA S. Hydrogen production from wet cellulose by low temperature gasification using a reduced nickel catalyst [J]. Chemistry Letters, 1995, 10(1): 937-938.
- [7] MINOWA T, ZHEN F, OGI T. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst [J]. J of Supercritical Fluids, 1998, 13(1/3): 253-259.
- [8] SCHMIEDER H, ABELN J, BOUKIS N, et al. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes [J]. J of Supercritical Fluids, 2000, 17(2): 145-153.
- [9] SINAG A, KRUSE A, RATHERT J. Influence of the heating rate and type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydrolysis of glucose in supercritical water in a batch reactor [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(2): 502-508.
- [10] HAO Xiaohong, GUO Liejin, MAO Xiao'an, et al. Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water [J]. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28(1): 55-64.
- [11] HAO Xiaohong, GUO Liejin, ZHANG Ximin, et al. Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water [J]. Chem Eng J, 2005, 110(1): 57-65.
- [12] LÜ Youjun, GUO Liejin, JI Chengmeng, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study [J]. Int J Hydrogen Energy, 2006, 31(7): 822-831.
- [13] 吕友军,郭烈锦,郝小红,等. 锯木屑超临界水气化制氢过程的主要影响因素[J]. 化工学报, 2004, 55(12): 2060-2066.
LÜ Youjun, GUO Liejin, HAO Xiaohong, et al. Influence of main parameters on wood sawdust gasification in supercritical water [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, 55(12): 2060-2066.
- [14] 曲先锋,彭辉,毕继诚,等. 生物质在超临界水中热解行为的初步研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(3): 230-233.
QU Xianfeng, PENG Hui, BI Jicheng, et al. Pyrolysis behavior of biomass in supercritical water [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(3): 230-233.
- [15] MATSUMURA Y, MINOWA T. Fundamental design of a continuous biomass gasification process using a supercritical water fluidized bed [J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29(7): 701-707.
- [16] 郭烈锦,吕友军,张西民. 生物质废弃物超临界水流动床部分氧化气化制氢装置及方法: 中国, CN101058404 [P]. 2007-10-24.
- [17] 吕友军. 生物质超临界水流动床气化系统的研制与气化制氢特性研究[D]. 西安: 西安交通大学能源与动力工程学院, 2007.

(编辑 刘杨 荆树蓉)